

# 甲醇合成装置催化剂寿命缩短原因分析及解决措施

乔祝海\*, 李向东, 尚军飞

(陕西延长石油榆林凯越煤化有限责任公司, 陕西 榆林 719000)

**摘要:**分析了英国戴维气冷-水冷式反应器串联工艺中甲醇合成催化剂使用寿命缩短的原因,对气冷-水冷式反应器串联工艺进行改造,采用增加1台与原水冷式反应器相同的水冷式反应器、2台水冷式反应器并联后再与原气冷式反应器串联的方式,达到预期效果,为同类装置出现类似问题提供了切实可行的解决方案。

**关键词:**甲醇合成;戴维反应器;催化剂

**中图分类号:**U416.26

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2021)08-0218-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.043

## Reasons for shortening lifespan of catalyst in methanol synthesis unit and corresponding solutions

QIAO Zhu-hai\*, LI Xiang-dong, SHANG Jun-fei

(Shaanxi Yanchang Petroleum Yulin Kaiyue Coal Chemical Co., Ltd., Yulin 719000, China)

**Abstract:** The reasons for shortening lifespan of methanol synthesis catalyst in Davy gas-cooled water-cooled reactor cascade process is analyzed, and the cascade process is modified as well. A new water-cooled reactor that is the same as the original water-cooled reactor is added. These two water-cooled reactors are set in parallel and then connected in series with the original air-cooled reactor, and the expected effect is achieved after renovation. This process modification scheme provides a practical solution for similar problems in the field of methanol synthesis.

**Key words:** methanol synthesis; Davy reactor; catalyst

陕西延长石油榆林凯越煤化有限责任公司现有60万t/a甲醇装置,合成气制备单元采用西北化工研究院的多元料浆煤气化技术,合成气洗涤单元采用大连理工大学低温甲醇洗工艺技术,甲醇制备单元采用英国戴维(Davy)公司的甲醇合成工艺技术<sup>[1-2]</sup>,此外,天津新天进公司提供了五塔三效+两效甲醇精馏工艺方案。

甲醇的合成采用英国戴维公司提供的气冷-水冷式反应器串联工艺路线,该技术是国内首次引进的甲醇合成生产技术(据了解国内只有2家企业使用类似装置<sup>[3]</sup>,即凯越煤化公司和中煤远新)。戴维气冷-水冷串联式甲醇合成反应器工艺采用1台管壳式水冷甲醇合成反应器和1台气冷式气甲醇合成反应器串联的方式进行甲醇合成。

水冷式反应器为管壳式反应器<sup>[1]</sup>,催化剂装填在管程内,壳程为饱和沸腾水,管内合成反应放出的热量传递给管外的沸腾水,沸腾水气化成饱和蒸汽后进入合成汽包。气冷式反应器为自冷却式,冷气体首先进入气冷式反应器的冷管中<sup>[2]</sup>,催化反应放

出的热量传递给冷管中冷气体,冷气体预热至反应所需温度后进入反应器冷管外的催化剂床层中。

## 1 存在的问题

本套装置自2014年1月开车运行以来,存在甲醇合成气冷式反应器在运行一定时间后出现催化床层易超温的异常工况,由于在工艺操作层面控制手段较少,无法有效通过工艺条件的改变来改善催化剂失活的问题。

催化剂失活速率加快造成了另一个问题是装置运行经济性的降低,由于催化剂更换周期缩短为1年一换,生产成本大大增加。此外,频繁的催化剂更换也造成装置停车维护时间加长,一定程度上影响了甲醇的连续生产<sup>[4]</sup>。

## 2 原因分析

首先,气冷式反应器催化剂温度过高、使用寿命过短的主要原因在于催化剂的装填量。水冷式反应器催化剂装填量为33.8 m<sup>3</sup>,气冷式反应器催化剂

收稿日期:2020-08-25;修回日期:2021-05-28

基金项目:陕西延长石油榆林凯越煤化有限责任公司重点技改消缺项目

作者简介:乔祝海(1969-),男,本科,高级工程师,从事煤化工生产技术工作,通讯联系人,qiaozhuhai@126.com。

装填量为  $28.2 \text{ m}^3$ , 总催化剂装填量为  $62 \text{ m}^3$ , 而同类规模的甲醇合成装置催化剂装填量一般在  $80 \text{ m}^3$  左右。

其次, 在原始设计中, 水冷式反应器的催化剂装填量约  $33.8 \text{ m}^3$ , 占总装填量的 54%, 却处理着 80% 的反应负荷。气冷式反应器(绝热反应器)装填量为  $28.2 \text{ m}^3$ , 处理负荷仅为 20%, 负荷分配不合理。

上述不合理的情况会带来以下问题。

首先, 当水冷式反应器负荷偏大时, 催化剂余量不足导致无法处理这部分新增的负荷, 因此催化剂失活速率加快。而催化剂失活会进一步使得水冷式反应器的处理能力下降, 导致气冷式反应器负荷增加。由于气冷式反应器操作弹性较小, 负荷增加会造成气冷式反应器反应放热量激增, 最终导致催化剂床层温度迅速升高<sup>[5-6]</sup>。而高温会进一步引起催化剂失活速率的增加, 从而造成 2 台反应器的催化剂寿命同时缩短, 并造成气冷式反应器催化剂床层温度无法控制的现象。

其次, 当气冷式反应器负荷偏大时造成催化剂床层温度快速上升无法控制时, 催化剂失活速率增加, 进而导致气冷式反应器无法满足工艺要求负荷。

最后, 虽然理论上 2 台反应器在处理负荷合适的情况下可以满足生产要求, 但在实际工况中, 随反应时间的增加, 催化剂不可避免的失活现象会直接影响到生产负荷的分配<sup>[2,7]</sup>。由于催化剂失活, 水冷式反应器的处理能力降低, 此时就会出现气冷式反应器负荷增加的情况, 使气冷式反应器催化剂床层温度升高且难以控制。此时, 为保证反应器的正常操作, 鉴于水冷式反应器操作弹性较大, 更多的负荷会移至水冷式反应器, 这就会进一步让水冷式反应器的操作工况恶化, 继而又将继续增加气冷式反应器的操作负荷。最终, 反应器的操作过程进入了恶性循环阶段。

因此, 在催化剂装填量不足的情况下, 无法单纯从工艺操作层面达到维持催化剂正常使用寿命的目的。

### 3 改造方案

通过上述分析可知, 本甲醇合成装置的主要问题出在催化剂装填量偏少, 由于原反应器已经定型, 要增加催化剂装填量, 只有通过增加反应器的数量来实现。

气冷式反应器存在着操作弹性较小, 反应传热系数小, 移热性能不佳等问题, 负荷的变化对其的影

响较大。因此, 考虑新增 1 台操作弹性较大的水冷式反应器来解决催化剂装填量不足的问题<sup>[8]</sup>。

串联式反应器如图 1, 改后的工艺方案如图 2, 增加 1 台与原水冷式反应器相同的水冷式反应器, 2 台水冷式反应器并联后再与原气冷式反应器串联连接。这相当于增加了水冷式反应器的催化剂装填量, 在操作时, 只需保证气冷式反应器的生产负荷满足设计条件即可, 水冷式反应器增加的催化剂完全可以处理新增的反应负荷。

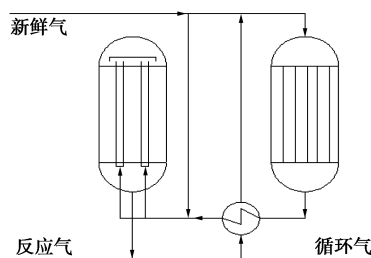


图 1 串联式反应器示意图

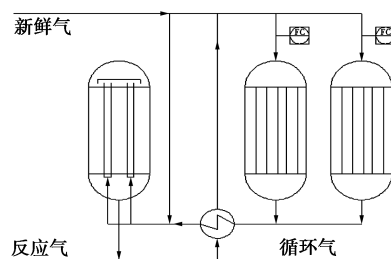


图 2 改造后流程示意图

本方案需将原水冷式反应器入口管路进行改造, 原入口管路一分为二, 并列进入 2 台水冷式反应器中<sup>[4]</sup>。由于反应器以及配管过程中存在的工程差异性, 以及管道沿程阻力降可能存在的不同, 为保证 2 套并行流程的反应器前后差压保持一致和稳定, 所以在 2 台反应器入口处分别增加了手动闸阀, 通过观察 2 台反应器催化剂床层压差和汽包产汽温度来调整 2 台水冷式反应器的负荷比例。2 台水冷式反应器出口气体汇合后与循环气进行换热, 降温后再进入气冷式反应器。

### 4 改造效果

#### 4.1 压差对比

表 1 是改造前、改造后水冷式反应器压差对比情况。改造前的反应器差压 PDI20009 范围在  $0.10 \sim 0.12 \text{ MPa}$ , 单塔压差较大。改造后单台反应器差压在  $0.03 \sim 0.05$  之间波动, 压差较小, 通过表 1 还可以看出, 两塔的床层差压之和远小于单塔差压,

说明反应器内的工况更加良好。同时压差减小可以减少甲醇合成催化剂的粉碎机率,增加催化剂使用寿命<sup>[9]</sup>。

表 1 改造前、后水冷塔压差对比 MPa

| 时间         | PDI20009 | 时间           | PDI20009 | PDI20009B |
|------------|----------|--------------|----------|-----------|
| 2019. 6. 1 | 0. 10    | 2019. 12. 4  | 0. 04    | 0. 04     |
| 2019. 6. 2 | 0. 12    | 2019. 12. 5  | 0. 03    | 0. 03     |
| 2019. 6. 3 | 0. 10    | 2019. 12. 6  | 0. 04    | 0. 04     |
| 2019. 6. 4 | 0. 12    | 2019. 12. 7  | 0. 05    | 0. 04     |
| 2019. 6. 5 | 0. 10    | 2019. 12. 8  | 0. 03    | 0. 03     |
| 2019. 6. 6 | 0. 11    | 2019. 12. 9  | 0. 04    | 0. 04     |
| 2019. 6. 7 | 0. 11    | 2019. 12. 10 | 0. 04    | 0. 04     |
| 2019. 6. 8 | 0. 11    | 2019. 12. 11 | 0. 03    | 0. 03     |

#### 4.2 热点温度

表 2 是改造前、改造后气冷式反应器热点温度对比情况。可以看出,改造前合成催化剂更换完成初期气冷式反应器的热点温度约为 260℃,改造后合成催化剂更换完成初期气冷式反应器的热点温度约为 240℃,从测温点得到的温度数据来看,温度最高降低了 20℃。这样既延长了气冷式反应器催化剂的使用寿命,又降低了反应器出口温度,进而降低了后系统空冷器和水冷器的负荷。最终,提高了能源利用效率,并且对夏季操作控制更为有利。

表 2 改造前、后气冷塔热点温度对比 ℃

| 日期           | TI2008D | TI2008E | TI2009D | TI2009E |
|--------------|---------|---------|---------|---------|
| 2019. 6. 1   | 255. 9  | 260. 2  | 244. 1  | 258. 8  |
| 2019. 6. 2   | 261. 3  | 264. 4  | 250. 7  | 263. 5  |
| 2019. 6. 3   | 255. 3  | 259. 4  | 243. 7  | 258. 3  |
| 2019. 6. 4   | 260. 1  | 263. 6  | 249. 3  | 262. 5  |
| 2019. 6. 5   | 259. 8  | 263. 4  | 248. 8  | 262. 1  |
| 2019. 6. 6   | 259. 9  | 263. 6  | 248. 8  | 262. 3  |
| 2019. 6. 7   | 262. 2  | 265. 2  | 251. 1  | 263. 5  |
| 2019. 6. 8   | 259. 0  | 262. 4  | 247. 6  | 260. 9  |
| 2019. 12. 4  | 243. 6  | 241. 6  | 243. 5  | 247. 2  |
| 2019. 12. 5  | 240. 4  | 239. 2  | 240. 0  | 245. 3  |
| 2019. 12. 6  | 243. 6  | 241. 6  | 243. 5  | 247. 2  |
| 2019. 12. 7  | 244. 7  | 243. 1  | 243. 9  | 247. 9  |
| 2019. 12. 8  | 238. 5  | 238. 1  | 237. 5  | 243. 8  |
| 2019. 12. 9  | 242. 2  | 241. 0  | 241. 5  | 246. 4  |
| 2019. 12. 10 | 242. 1  | 240. 7  | 241. 5  | 246. 3  |
| 2019. 12. 11 | 238. 5  | 238. 1  | 237. 5  | 243. 8  |

#### 4.3 汽包温度及产汽量对比

改造前合成汽包初始温度为 230℃左右,产汽 70 t/h 左右,改造后合成汽包初始温度为 224℃左右,产汽 90 t/h 左右,合成汽包产汽量增加 20 t/h

左右,根据半年的运行情况来看,催化剂低温运行时间增加而产量也得到增加,所以催化剂的使用寿命也随之增加。

#### 4.4 负荷分配

改造前合成气进合成水冷式反应器的气冷式反应器的气量的比例分别为 70%、30%。改造后负荷比例分别为 80%、20%。合成气的气体负荷分配发生了变化。

但是,改造前 70%的处理气量全部由 1 台水冷式反应器承担,改造后总气量的 80%是由 2 个水冷式反应器在承担,即每个水冷式反应器承担的负荷为 40%左右。这样既能增加合成甲醇的产量又能延长合成水冷反应器催化剂的使用寿命。

#### 4.5 操作对比

改造前合成装置只有 1 台汽包,汽包液位及炉水指标控制相对较容易。改造后增加了 1 台合成汽包,原汽包产汽量减少,由于 2 台水冷式反应器的反应工况不可能完全一样,汽包液位的协调控制难度将会增加。再者 2 台合成汽包将共用一套加药装置,合成汽包的炉水指标控制难度增加,这些指标的控制需要操作人员经过不断的实践操作后进一步总结经验予以掌握。

此外,本次改造新增 3 个联锁,分别是新增水冷塔出口超温联锁、新增合成汽包上水调节阀前后压差低联锁、新增合成汽包液位低联锁。安全联锁数量的增加从一定程度上提高了装置跳车的几率,也提高了操作人员的操作难度。

### 5 经济效益

#### 5.1 产能不变

改造后,甲醇产能不变,按 60 万 t/a 产能计算。催化剂的寿命可以由以前的 1 年增加到 3 年,减少 2 次开停车过程,增加了连续生产时间。按 1 个开停车周期 14 d 计算,可以多生产甲醇 28 d,按日产甲醇量为 1 800 t 计,可多产甲醇 25 200 t。

原催化剂装填量为  $33.8+28.2=62\text{ m}^3$ 。使用寿命为 1 年,现在催化剂装填量为  $62+34=96\text{ m}^3$ ,使用寿命为 3 年,即 3 年少使用催化剂量为  $62\times 3-96=90\text{ m}^3$ 。平均每年节约催化剂约  $30\text{ m}^3$ 。国产甲醇合成催化剂  $1\text{ m}^3$  价格约 10 万元。

目前甲醇价格约 1 500 元/t,按成本 1 200 元计算,改造后每年增加的经济效益为: $25\ 200\times 300+30\times 100\ 000=10\ 560\ 000$  元,即 1 056 万元。

(下转第 223 页)

表2 A系列(二段)与侧线基本情况对比

|         | 催化剂        |          | 反应器   |               | 运行情况 |                               |      |  |
|---------|------------|----------|-------|---------------|------|-------------------------------|------|--|
|         | 规格         | 强度       | 管长    | 列管内径          | 热点   | 床层温                           | 氢酯比  | 压差   |
| A系列(二段) | Φ3 mm×3 mm | <100N/cm | 6 m   | Φ45 mm×2.5 mm | 203℃ | 入口 188℃<br>热点 205℃<br>出口 182℃ | 约 50 | 66 kPa(开车初期 50 kPa)                        |
| 侧线      | Φ5 mm×5 mm | >150N/cm | 4.5 m | Φ45 mm×2.5 mm | 192℃ | 入口 190℃<br>热点 192℃<br>出口 160℃ | 约 60 | 18 kPa(预计满负荷 24 kPa)<br>折算为 6 m 管长约 32 kPa |

### 3 结论

从侧线试验运行的结果可知,新研发的催化剂稳定性、系统压降、运行温度等参数指标都优于市场主流的催化剂,同时性能也能达到相关行业要求。新型加氢催化剂的研发成功对目前合成气制乙二醇行业具有有力的推动作用。

加氢催化剂的稳定性是目前合成气制乙二醇行业难点之一,从目前使用比较成功的厂家来看,催化剂初始压差低、高氢酯比(大气量)、相对低温,是加氢催化剂的3大要素。而这3个要素又是相互关联的,如果压差不断上涨,气量只能减小,要提负荷只能升温,给系统带来诸多问题,不仅操作麻烦,更是使装置的经济性大受影响。

#### 参考文献

[1] 王钰.我国煤制乙二醇发展的问题思考[J].化学工业,2009,27

(6):17-20.

- [2] Nishimura K, Fujii K, Nishihira K, *et al.* Process for preparing a diester of oxalic acid in the gaseous phase; US, 4229591 [P]. 1980-10-21.
- [3] Bartley W J, Charleston, Va W. Process for the preparation of ethylene glycol by catalytic hydrogenation; US, 4628128 [P]. 1986-12-09.
- [4] Hirai K, Uda T, Nakamura Y. Catalyst composition for producing ethylene glycol and process for producing the actalyse composition; US, 4614728 [P]. 1986-09-30.
- [5] Miyazaki H, Uda T, Hirai K, *et al.* Process for producing ethylene glycol and/or glycolic acid ester, catalyst composition used therefor, and process for production thereof; US, 4585890 [P]. 1986-04-29.
- [6] 赵玉军,赵硕,王博,等.草酸酯加氢铜基催化剂关键技术与理论研究进展[J].化工进展,2013,32(4):721-731.
- [7] 朱洪法.催化剂成型[M].北京:中国石化出版社,1992:20-24.
- [8] Zhao L, Zhao Y, Wang S, *et al.* Hydrogenation of dimethyl oxalate using extruded Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts; Mechanical strength and catalytic performance[J]. Industrial & Engineering Chemical Reearch, 2012, 51(43):13935-13943. ■

(上接第220页)

### 5.2 增加产能

改造后,甲醇产能增加至75万t/a。催化剂寿命增加至2a。若能满负荷生产,每年可多产甲醇15万t,催化剂用量减少 $62 \times 2 - (62 + 34) = 28 \text{ m}^3$ 。

因此,该方案每年增加的经济效益为 $150\,000 \times 0.03 + 14 \times 10 = 4\,640$ 万元。

### 6 结语

通过对甲醇合成装置进行改造,成功地解决了气冷式反应器催化剂寿命短的问题,并提高了甲醇反应的转化率,有效降低了合成系统的驰放气量和原料气的消耗量,节约成本,降低消耗。经过半年多的实际运行之后,甲醇产能可达到75万t/a,增加产能显著。

综上所述,该项目的实施有良好的经济效益,达

到了预期的效果;为同类装置出现类似问题提供了切实可行的解决方案。

#### 参考文献

- [1] 周士义,李杰.甲醇合成技术进展[J].化工科技,2011,19(5):73-76.
- [2] 戴维.甲醇合成塔实现国产化 煤制甲醇产量最大 打破国外技术垄断[J].乙醛醋酸化工,2019,(10):42.
- [3] 尹贻彪.大型甲醇合成塔在煤化工项目中的应用[J].科技经济导刊,2019,27(24):68.
- [4] 李雪冰.180万t/a甲醇装置运行总结[J].化肥设计,2013,51(4):28-31.
- [5] 连雅.煤制甲醇装置改造与优化[J].山西化工,2016,36(2):67-69.
- [6] 倪欣怡.甲醇合成工艺与反应器性能研究[D].北京:中国石油大学,2016.
- [7] 李宾,李季,惠武卫.某60万t/a甲醇装置废合成催化剂分析和失活原因探讨[J].天然气化工:C1化学与化工,2018,43(5):119-121.
- [8] 齐兆焜.双塔并联式甲醇合成工艺的应用及优化[D].上海:华东理工大学,2019.
- [9] 惠樱花.甲醇合成系统存在问题及工业化改进措施[D].西安:西北大学,2019. ■